

Директору федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Институт
органической химии им. Н. Д. Зелинского»
академику РАН, д.х.н. Егорову Михаилу Петровичу

Я, Парфенова Людмила Вячеславовна, д.х.н., доц., согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Ерохина Кирилла Сергеевича на тему *«Селективный синтез серазамещенных алкенов и диенов из ацетилена с применением металлокомплексного катализа и 3D-печати»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия в диссертационный совет 24.1.092.01 при ФГБУН «ИОХ РАН».

Д. х. н., доц., г.н.с., зав. лабораторией
органического синтеза ИНК УФИЦ РАН

31 марта 2022 г.
Парфенова Л. В.

Подпись д.х.н., доц. Парфеновой Л. В. заверяю:
ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.



Кинзябаева З.С.

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Парфенова Людмила Вячеславовна

2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., доцент, 02.00.15 – Кинетика и катализ

3. Список основных публикаций оппонента:

1. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Alkene and Olefin Functionalization by Organoaluminum Compounds, Catalyzed with Zirconocenes: Mechanisms and Prospects. In "Alkenes", Dr. Reza Davarnejad (Ed.), InTech,- 2018.- P. 43-64. (глава в книге)
2. Tyumkina, T.V., Islamov, D.N., Kovyazin, P.V., Parfenova, L.V. Chain and cluster models of methylaluminoxane as activators of zirconocene hydride, alkyl and metallacyclopropane intermediates in alkene transformations// Molecular Catalysis.- 2021.-V. 512, 111768.
3. Parfenova, L.V., Kovyazin, P.V., Mukhamadeeva, O.V., Ivchenko, P.V., Nifant'ev, I.E., Khalilov, L.M., Dzhemilev, U.M. Zirconocene dichlorides as catalysts in alkene carbo- And cyclometalation by AlEt₃: intermediate structures and dynamics// Dalton Transactions.-2021.-V.50 (43).-P. 15802-15820.
4. Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Islamov D.N., Yanybin V.M., Tyumkina T.V. Parfenova L.V. Ti group metallocene-catalyzed synthesis of 1-hexene dimers and tetramers// Molecules.- 2021.- V.26 (9).-P.2775.
5. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K., Palatov E.R. Catalytic Systems Based on Cp₂ZrX₂ (X = Cl, H), Organoaluminum Compounds and Perfluorophenylboranes: Role of Zr,Zr- and Zr,Al-Hydride Intermediates in Alkene Dimerization and Oligomerization// Catalysts.- 2021.- V. 11(1).- P.39.
6. Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu A., Zagitov V.V., Zilberg R.A., Kovyazin P.V., Parfenova L.V., Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element// J. Electroanalyt. Chem.- 2021.-V.880, 114939
7. Tukhbatullin, A.A., Kovyazin, P.V., Sharipov, G.L., Parfenova, L.V., Ivchenko, P.V., Nifant'ev, I.E. Photoluminescence and mechanoluminescence of solid-state zirconocene dichlorides// Luminescence.- 2021.-V.36 (4).-P.943-950.
8. Parfenova L. V., Kovyazin P. V., Bikmeeva A. K. Bimetallic Zr,Zr-Hydride Complexes in Zirconocene Catalyzed Alkene Dimerization // Molecules. – 2020. – T. 25, № 9, 2216.

9. Kovyazin P.V., Abdullin I.N., Parfenova L.V. Diastereoselective synthesis of functionally substituted alkene dimers and oligomers, catalyzed by chiral zirconocenes// Cat. Comm.- 2019.- V.119.- P. 144-152.
10. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Gabdrakhmanov V.Z., Istomina G.P., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Ligand Exchange Processes in Zirconocene Dichloride- Trimethylaluminum Bimetallic Systems and Their Catalytic Properties in Reaction with Alkenes// Dalton Transactions.- 2018.- V. 47.- P.16918–16937.
11. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Karchevsky S.G., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mechanism of Cp₂ZrCl₂-Catalyzed Olefin Cycloalumination with AlEt₃: Quantum Chemical Approach// Organometallics.- 2018.- V. 37 (15).- P. 2406-2418.
12. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Islamov D.N., Lyapina A.R., Karchevsky S.G., Ivchenko P.V. Reactions of bimetallic Zr,Al- hydride complexes with methylaluminumoxane: NMR and DFT study// J. Organomet. Chem.- 2017.- V.851.- P. 30-39.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

5. Занимаемая должность: заведующая лабораторией органического синтеза.

Д. х. н., доц., г.н.с., зав. лабораторией
органического синтеза Института
нефтехимии и катализа УФИЦ РАН



31 марта 2022 г.
Парфенова Л. В.

Подпись д.х.н., доц. Парфеновой Л. В. заверяю:
ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.



Кинзябаева З.С.

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, доцента Парфеновой Людмилы Вячеславовны
на диссертационную работу Ерохина Кирилла Сергеевича
"Селективный синтез серазамещенных алкенов и диенов из ацетиленов с
применением металлокомплексного катализа и 3D-печати",
представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Тиоэфиры, также как и тиолы, представляют собой важную группу элементарноорганических соединений. Пристальное внимание к ним обусловлено перспективностью создания новых материалов, лекарственных средств, а также использования их в качестве ценных синтонов органической химии и лигандов в составе металлокомплексов. Они достаточно просто могут быть трансформированы в сульфоксиды и сульфоны. Сульфиды изостеричны простым эфирам, что особенно важно в медицинской химии для решения проблем биодоступности и лекарственной устойчивости. В связи с этим происходит постоянное развитие и совершенствование методов синтеза данных соединений. Широкую известность и распространение получили реакции нуклеофильного присоединения тиолов к электронодефицитным $C=C$ связям (реакция Михаэля) и тиол-еновое свободнорадикальное присоединение к двойным связям, которые в настоящее время относят к клик-реакциям, благодаря своей исключительной универсальности и высокой скорости в мягких условиях. Подобные реакции характерны и для ацетиленов, где высокие выходы продуктов и селективность обеспечиваются за счет использования металлокомплексных катализаторов, как правило, на основе никеля, палладия, меди, родия, рутения и платины. Здесь в качестве ценного доступного сырья может быть использован первый представитель гомологического ряда - ацетилен, для которого, как показывает анализ литературы, существует задача разработки эффективных методов тиолирования.

Диссертационная работа Ерохина К.С. направлена на решение актуальной проблемы повышения эффективности синтеза сераорганических соединений за

счет создания высокоактивных каталитических систем и компактных реакторов для реализации реакций, проходящих с участием газообразных веществ. Так, разработаны новые каталитические системы на основе ацетилацетоната никеля (II) и фосфиновых лигандов, позволяющие проводить присоединение ароматических дисульфидов к ацетилену как в направлении образования *Z*-дитиозамещенных этенов, так и в направлении синтеза *Z,Z*-дитиопроизводных бутадиенов, являющихся ценными мономерами для получения функционализированных полимеров. Синтезирована серия никельсодержащих металлоорганических каркасов, некоторые из которых показали хорошую каталитическую активность и селективность в реакции получения 1,2-бис(арилтио)этиленов. Важным аспектом работы являются механистические исследования каталитических реакций с использованием целого арсенала методов. Исследования показали зависимость поведения системы от устойчивости и динамики образующихся интермедиатов. Очень интересен факт реализации истинного гетерогенного процесса на поверхности одного из Ni-MOF катализатора, что, как считает автор, является следствием влияния дефектов кристаллической решетки на каталитические свойства данных систем.

Автором выполнена большая и важная работа по созданию реакторов для генерирования различных газов, в том числе ацетилена для оптимизации условий синтеза практически важных продуктов. В ходе работы проведен скрупулезный отбор полимерных материалов, которые обеспечивали бы химическую стойкость реактора. Разработанный реактор отличается универсальностью и может быть использован для проведения синтезов с различными газами, в том числе взрывоопасными, что конечно подтверждает перспективность использования аддитивных технологий в лабораторной практике.

Диссертационная работа изложена на 174 страницах машинописного текста и традиционно включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и выводы. Список цитируемой литературы содержит 196 ссылок.

В работе представлен обширный литературный обзор, в котором систематизированы данные, касающиеся методов получения 1,2-дитиозамещенных алкенов, 1,4-дитиозамещенных 1,3-бутадиенов, механизмов реакций, применения аддитивных технологий для создания химических реакторов и катализаторов. В результате, в обзоре проведен критический анализ имеющегося в литературе материала и сделаны выводы об актуальности разработки эффективных методов тиолирования ацетилена и оборудования, позволяющего обеспечить удобство и безопасность проведения реакций.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций исследования базируется на фундаментальных принципах современной органической химии и катализа, подтверждается сопоставлением результатов с данными, полученными отечественными и зарубежными исследователями. Несомненным достоинством работы является ее высокая методическая оснащенность. Автором был использован богатый арсенал современных методов анализа органических и неорганических веществ: ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеновские методы исследования и т.д.

Работа не лишена недочетов в виде опечаток и неудачных выражений в тексте диссертации (см., например, с. 42, 43, 65, 66, 67, 83). В ходе ознакомления с материалами диссертации также возникли вопросы, требующие пояснений:

- 1) На с.5 автореферата и с.6 диссертации фразу «Создана каталитическая система, позволяющая осуществлять присоединение ароматических дисульфидов к ацетилену в одну стадию» следует отнести к разряду неудачных. Механизмы, предложенные для данной реакции в работе, свидетельствуют о прохождении реакции через несколько стадий.
- 2) В литературном обзоре диссертации в схемах, где речь идет о каталитических синтезах, было бы полезно привести относительное количество катализаторов, вовлекаемых в реакции, для того, чтобы примерно оценить их активность.

3) С. 83 диссертации, рисунок 12: каким образом были отнесены олигомеры ацетилена в спектрах ЯМР и определено относительное количество каждого олигомера?

4) В экспериментальной части диссертации не указаны марки и происхождение полимеров, используемых для 3D печати. Это важно, поскольку их свойства в значительной степени зависят от молекулярной массы, ММР и т.д. Эксперимент, скорее всего, невозможно будет воспроизвести без этой информации.

5) Непонятна логика создания фотореактора: в чем заключалась фундаментальная идея его применения к изучаемым реакциям, и почему этот подход оказался неэффективным?

6) В разделе научной новизны и выводах, я считаю, следовало бы указать, какой конкретно новый гетерогенный катализатор на основе никельсодержащего металлоорганического каркаса был получен. Интересно также, каковы его структурные отличия от использованных в работе известных Ni-MOF. Проводилась ли для него оценка таких параметров, как степень кристалличности, пористость, площадь поверхности и т.д.?

В целом работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Следует также отметить междисциплинарный характер работы, что свидетельствует об отличной квалификации и широте знаний диссертанта. Диссертация и автореферат написаны в профессиональном научном стиле, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в ведущих мировых изданиях и прошли апробацию на ключевых всероссийских и международных конференциях. Выводы, сделанные в работе, полностью соответствуют поставленной цели и задачам.

Диссертация Ерохина Кирилла Сергеевича «Селективный синтез серазамещенных алкенов и диенов из ацетилена с применением металлокомплексного катализа и 3D-печати» соответствует паспорту специальности «Органическая химия» в пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». 9. Поиск новых

молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

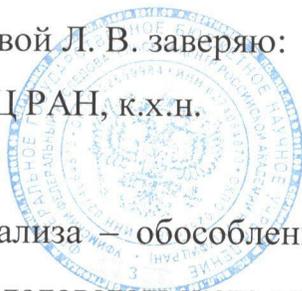
Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Ерохин Кирилл Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Д. х. н., доц., г.н.с., зав. лабораторией
органического синтеза ИНК УФИЦ РАН

15 апреля 2022 г.
Парфенова Л. В.

Подпись д.х.н., доц. Парфеновой Л. В. заверяю:
ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.



Кинзябаева З.С.

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

450075, Респ. Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 141

телефон/факс: 8 (347) 284-27-50 (общий)

e-mail: luda_parfenova@mail.ru